

⑤1

Int. Cl. 2:

H 01 L 31-06

①9 BUNDESREPUBLIK D T SCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 47 066 A1

①1

# Offenlegungsschrift 24 47 066

②1

Aktenzeichen:

P 24 47 066.4-33

②2

Anmeldetag:

2. 10. 74

④3

Offenlegungstag:

4. 9. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

1. 3. 74 USA 447466

⑤4

Bezeichnung:

Photozelle und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑦1

Anmelder:

The University of Delaware, Newark, Del. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

⑦2

Erfinder:

Boer, Karl W., Kennett Square, Pa. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DT 24 47 066 A1

Patentanwal  
Dr. Michael Hann  
63 Gießen  
Ludwigstraße 67

Pf / D (691)

2447066

The University of Delaware, Newark, Delaware, USA

---

PHOTOZELLE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

---

Priorität: 1. März 1974 / U S A / Ser. No. 447 466

---

Dünnschichtphotozellen mit verschiedenartigem beidseitigem Kontakt (heterojunction photovoltaic cells), die in der Technik bekannt sind, bestehen im allgemeinen aus einem Paar dünner Schichten oder Filmen, die eine photoelektrische Sperrschicht bilden. Die erste dieser Schichten ist ein Cadmiumchalkogenid, die zweite ein Kupferchalkogenid; jede dieser Schichten steht jeweils mit einer Elektrode in ohmschem Kontakt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Photoelementen haben Dünnschichtphotozellen einen kleineren Wirkungsgrad. Ausserdem ergibt sich aus der geringen Dicke und der polykristallinen Struktur der Halbleiterschichten eine erhöhte Anfälligkeit gegen Störungen, insbesondere gegen elektrische Kurzschlüsse.

509836/0628

Es ist deshalb eine Aufgabe dieser Erfindung, den Wirkungsgrad von Dünnschichtphotozellen zu steigern und ihre Lebensdauer zu erhöhen, wobei aber ihre wesentlichen Vorteile erhalten bleiben sollen, d.h., insbesondere ihr geringes Gewicht, ihre Flexibilität und ihre Wirtschaftlichkeit.

Diese Aufgabe wird nach der Erfindung gelöst durch eine Photozelle mit einem Substrat, einer ersten Schicht aus einem Cadmiumchalkogenid, insbesondere aus Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid, die in engem Kontakt an dem Substrat haftet, einer zweiten Schicht aus Kupfersulfid oder Kupferselenid, die mit der ersten Schicht eine Sperrschicht bildet, und einer Elektrodenanordnung zur Herstellung eines ohmschen Kontakts mit der zweiten Schicht. Diese Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Aluminiumoberfläche, vorzugsweise aus im wesentlichen reinem Aluminium besitzt, mit der die erste Schicht in ohmschem Kontakt steht.

Besonders geeignet als erste Schicht ist Cadmiumsulfid, das im allgemeinen weniger als 20 Mikrometer stark aufgebracht wird, während die zweite Schicht vorzugsweise aus Kupfersulfid besteht. Als Substrat eignet sich ausserordentlich gut eine dünne Folie aus einem Material, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der dem der ersten Schicht ähnlich ist oder eine dünne Aluminiumfolie. Die Aluminiumoberfläche auf dem Substrat sollte vorzugsweise aus im wesentlichen reinem Aluminium bestehen.

509836/0628

In der Technik ist allgemein bekannt, daß ein Verfahren zur Herstellung einer Photozelle folgendes einschließt:

Bereitstellen eines Substrats;

Ausbilden einer ersten Schicht eines Cadmiumchalkogenids auf dem Substrat;

Ausbilden einer zweiten Schicht eines Kupferchalkogenids auf der ersten Schicht, um eine photoelektrische Sperrschicht zu erzeugen, und

Anbringen einer Elektrode an der zweiten Schicht.

- Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Substrat mit einer Oberfläche aus Aluminium, vorzugsweise im wesentlichen reinem Aluminium, bereitstellt und die erste Schicht auf dieser Aluminiumoberfläche ausbildet. Vorzugsweise ist das Substrat eine dünne Folie aus einem Material, das einen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt, der im wesentlichen der gleiche ist, wie der der ersten Schicht, oder es ist eine dünne Folie aus Aluminium oder mit einer Aluminiumbeschichtung.

Insbesondere ist es wünschenswert, das Aluminium auf dem Substrat abzulagern, z.B. durch Vakuumablagerung. Im allgemeinen besteht die erste Schicht aus Cadmiumsulfid, vorzugsweise weniger als etwa 20 Mikrometer dick, während die zweite Schicht aus Kupfersulfid ist. Eine ausserordentlich geeignete Methode, die zweite Schicht zu bilden, besteht darin, die erste Schicht mit einer wässrigen Lösung eines Kupferhalogenids, z.B. Kupferchlorid, für eine zur Ausbildung einer zweiten Schicht hinreichend lange Zeit in Kontakt zu bringen

Zum besseren Verständnis der Erfindung sollen die beigelegten Zeichnungen dienen.

Fig. 1 ist eine Querschnittsansicht eines Teils einer nach dem Stand der Technik konstruierten Solarzelle.

Fig. 2 ist eine Querschnittsansicht eines Teils einer Solarzelle, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren konstruiert ist.

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung eines kontinuierlichen Verfahrens, durch den das erfindungsgemässe Verfahren vorteilhaft benutzt werden kann, um Sonnenenergiezellen von hohem Wirkungsgrad und großer Lebensdauer zu produzieren.

Fig. 4 ist eine schematische Darstellung, die zeigt, wie das Cadmiumsulfid nach dem Verfahren nach der Erfindung abgeschliffen und geätzt wird.

Fig. 5 gibt eine Nahaufnahme der Cadmiumsulfidschicht in der Photozelle nach der Erfindung wieder.

Wie zuvor dargelegt, besitzen die bekannten Photozellen ein Paar dünner Schichten, z.B. eine Cadmiumchalkogenid- und eine Kupferchalkogenidschicht, die eine Sperrschicht bilden, und Elektroden, die einzeln jeweils mit einer der Schichten leitend verbunden sind. In Fig. 1 ist eine beispielhafte Zelle nach dem Stand der Technik dargestellt. Die Zelle besteht aus einem Substrat 10, das typischerweise aus einem Kunststoffmaterial oder Glas bestehen kann, normalerweise aus einer Silberelek-

509836/0628

trode 11 mit einem Zinküberzug 12, aus einer Schicht Cadmiumsulfid 13, aus einer die Sperrschicht bildenden Lage Kupfersulfid 14 und aus einem vergoldeten Kupfergitter 15, das mit einem goldhaltigen Klebstoff 24 an das Kupfersulfid geklebt ist. Der gesamte Schichtkörper, der die Zelle bildet, kann mit einem geeigneten Überzug 16 aus einem dauerhaften, vorzugsweise durchsichtigen Kunststoffmaterial, z.B. Poly(äthylenglycolterephthalat), versehen werden. Der mit 16a bezeichnete Überzug auf der Rückseite der Zelle, kann nach Wunsch weggelassen werden. Die einzelnen Kristallite 17, die die n-leitende Cadmiumsulfidschicht bilden, haben oft tiefe Grenzbereiche 18, die sich bereitwillig mit dem die Grenschicht bildenden Kupfersulfid überziehen. Wenn solche Grenzen die Silberelektrode erreichen, so führt das zu heißen Punkten (hot spots) und elektrischen Kurzschlüssen, die die Lebensdauer der Zelle senken.

Die Verbesserung nach der Erfindung besteht nun darin, daß ein Substrat benutzt wird, das eine Aluminiumoberfläche besitzt, um den ohmschen Kontakt zu der Cadmiumchalkogenidschicht herzustellen. Obwohl eine Oberfläche aus im wesentlichen reinem Aluminium vorgezogen wird, können andere Stoffe vorhanden sein, die den ohmschen Kontakt, d.h. den ungebremsten Fluss von Elektronen und Löchern zwischen der Aluminiumoberfläche und dem Cadmiumchalkogenid, nicht wesentlich behindern. Allerdings soll die Aluminiumoberfläche im wesentlichen frei sein von Substanzen, die für einen unzureichenden ohmschen Kontakt sorgen würden, z.B. isolierenden Aluminiumoxidschichten.

509836/0628

Mehr ins einzelne gehend, sieht man an Hand von Fig. 2, daß eine Zelle, die entsprechend dieser Erfindung konstruiert ist, ein Substrat 19 besitzt, das eine mechanische Unterlage für die Zelle bildet und elektrisch leitet. Das Substrat kann also eine leitende dünne Folie sein oder ein noch dünnerer Film, der mit einem gut haftenden leitenden Material überzogen ist. Vorzugsweise besteht das Substrat aus einem flexiblen Material, das leichte Biegsbarkeit ermöglicht, leicht in großen Mengen hergestellt werden kann, das sehr großer mechanischer Beanspruchung widersteht, und das die Zelle zufriedenstellend vor äusseren Einflüssen, wie Luft, Wasserdampf und dergleichen schützt. Ein strukturell zufriedenstellendes Material für diesen Zweck sind z.B. Folien aus einem handelsüblichen Polyimid-Kunststoff (Kapton). Andere geeignete Kunststoffmaterialien sind beispielsweise Polyamide, fluorhaltige Polymere und andere ähnliche Materialien. Diese Kunststoffmaterialien werden im allgemeinen mit einer relativ rauhen Silberauflage (silverpyre) oder aufgedampften metallischen Materialien überzogen, um die notwendige elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Alternativ kann das Substrat 19 auch aus einer leitenden Glasplatte bestehen, obwohl diese wegen ihrer grundsätzlichen Starrheit nicht vorgezogen wird. Andere geeignete Substrate schließen Folien aus Kupfer, Quarz oder Keramik ein, die entsprechend behandelt wurden, um leitfähig zu sein.

509836/0628

Insbesondere ist als Substrat ein Material vorzuziehen, das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der im wesentlichen, d.h. innerhalb ca.  $\pm 50\%$ , dem des Cadmiumchalkogenids entspricht. Zum Beispiel wird eine geschichtete (layered) Metallfolie aus einer Eisenlegierung, die typischerweise Kobalt und Nickel enthält, benutzt. Ein Beispiel dafür ist das Handelsprodukt "Fernico", das einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $5 \times 10^{-6}$  ( $\text{grd C}^{-1}$ ) besitzt, der etwa gleich ist dem Ausdehnungskoeffizienten von Cadmiumsulfid senkrecht zur C-Achse, der im "American Institute of Physics Handbook" (1957) mit  $6,5 \times 10^{-6}$  angegeben wird. Das Substrat steht in engem, haftendem Kontakt mit der dünnen Aluminiumschicht 20. Die Dicke der Aluminiumschicht 20 ist viel klarer als die des Substrats 19, um ein ausgeprägtes Verbiegen der Folie beim Erhitzen auf  $200^{\circ}\text{C}$  zu verhindern. Typischerweise kann die Dicke der Metallfolie 25 bis 100 Mikrometer betragen, während die Stärke der Aluminiumschicht weniger als 1 % davon beträgt.

In einer anderen bevorzugten Ausführung kann das Substrat eine Aluminiumfolie oder eine Aluminium überzogene Metallfolie sein. Eine Folie, die im wesentlichen nur aus Aluminium besteht, ist als Substrat wegen der Dreiwertigkeit und der ausgezeichneten Leitfähigkeit des Aluminiums, besonders erwünscht. Dadurch ist die Herstellung von Zellen mit dünnen Substraten möglich, die eine hohe Sonnenenergie-Umwandlungsrate haben, d.h. 4 % und mehr. Wenn diese Folie als einteiliges dünnes Aluminiumblech benutzt wird, kann

509836/0628



die Rückseite dieser Folie zum Schutz vor dem Kupferchloridbad während des Herstellungsverfahrens entweder mit einem schützenden Film bedeckt oder eloxiert werden. Die vordere Oberfläche des Substrats 20 aus Aluminium oder aluminisierter Metallfolie ist, so wie es im Handel erhältlich ist, im allgemeinen mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht 21 bedeckt. Das verhindert einen guten ohmschen Kontakt mit dem Cadmiumchalkogenid, wenn es auf dem Aluminium abgelagert wurde. Soweit durchführbar, kann die schützende Oxidschicht im wesentlichen völlig entfernt werden, um das darunterliegende Aluminium als Oberfläche freizulegen, die den ohmschen Kontakt mit der Cadmiumchalkogenidschicht bildet.

Wegen der technischen Schwierigkeiten, die mit einer solchen Arbeitsweise verbunden sind, z.B. der Notwendigkeit, das Oxid in einer inerten Atmosphäre abzuschleifen, um seine Neubildung zu verhindern, ist es vorzuziehen, eine Schicht reines Aluminium auf der Oberfläche der Aluminiumfolie abzulagern. Vor dem Ablagern des Aluminiums wird die Oberfläche der Aluminiumfolie vorzugsweise abgeschliffen, um die Oxidschicht dünner zu machen und das Haftungsvermögen des Cadmiumchalkogenids zu fördern. Die Oxidschicht wird durch Vakuumbedämpfung der verdünnten Aluminiumoxidschicht 21 mit einer Schicht Aluminium 22 elektrisch inaktiv gemacht, d.h. ihr Isolationsvermögen wird herabgemindert. Unabhängig davon, ob die Aluminiumschicht auf einer Aluminiumfolie oder den anderen oben erwähnten Substraten aufgebracht wird, besteht sie vor-

509836/0628

zugsweise aus im wesentlichen reinem Aluminium und ist ungefähr 100 bis 1 000 Ångström (0,01 bis 0,1 Mikrometer) dick. Wird eine Aluminiumfolie als Substrat benutzt, so ist es notwendig, die nachfolgende Ablagerung des Cadmiumchalkogenids bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen oder ein vorgespanntes Substrat zu benutzen.

Die nächste Schicht der Zelle ist die Cadmiumchalkogenid-Schicht 13, die in ohmschem Kontakt mit der Aluminiumschicht 22 steht. Obwohl die Cadmiumverbindung der Schicht 13 Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid sein kann und diese Verbindungen im wesentlichen rein oder zur Verbesserung ihrer Eigenschaften dotiert sein können, wird zur Vereinfachung der Beschreibung das Wort "Cadmiumsulfid" als Synonym für jede der beiden Verbindungen, im wesentlichen rein oder dotiert, verwendet. Diese Cadmiumsulfidschicht 13 setzt sich aus einer Vielzahl von Kristalliten 17 zusammen, die durch Kristallgrenzen 42 getrennt sind. Der p-n-Übergang wird zwischen dieser Schicht 13 und der Kupfersulfidschicht 14 gebildet, die nach Methoden, die in der Technik allgemein bekannt sind, abgelagert werden kann. Dieser Übergang ermöglicht die Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische Energie gemäss der bekannten Theorie.

Als nächstes wird, um einen guten ohmschen Kontakt sicherzustellen, eine konventionelle Gitterelektrode 23 an der Kupfersulfidschicht 14 angebracht, z.B. mit Hilfe einer metallhaltigen Zwischenschicht 24, die aus einem geeigneten

Bindemittel besteht, z.B. einem Epoxidharz, mit einer Einlage aus Metallteilchen, von geeigneter Leitfähigkeit, wie z.B. Gold, Silber, Kupfer und dergleichen. In einer bevorzugten Ausführung kann die Metalleinlage aus frisch reduziertem Kupfer-Pulver bestehen, hergestellt in einer neutralen Atmosphäre, wie Stickstoff oder Argon. Das Bindemittel kann ein elastischer Kitt sein, um Spannungen zu reduzieren, die sonst zwischen dem Gitter und dem Kupfersulfid wegen der verschiedenen Wärmeausdehnung vorkommen würden mit der Tendenz, das Gitter während der Benutzung zu lösen. Die Zwischenlage 14 kann man auch weglassen. Schließlich wird ein schützender Überzug 25 über die Kupfersulfidschicht 14 und das Elektrodengitter 23 gezogen. Dieser Schutzüberzug muss lichtdurchlässig sein und kann aus einem geeigneten Material, wie Poly(äthylenglycolterephthalat), Polyimid, Siliciumoxid, Epoxidharz, Glas, Quarz oder ähnlichem bestehen. Der rückseitige Überzug 25a, der normalerweise während des Herstellungsverfahrens aufgebracht wird, was noch beschrieben wird, kann aus ähnlichen Materialien bestehen und kann undurchsichtig sein, muss aber einen Schutz gegen Säuren und andere Flüssigkeiten, die in dem Verfahren zur Ausbildung der Kupfersulfidschicht 14 benutzt werden, bewirken.

Zellen dieser Zusammensetzung mit einer Schicht aus reinem Aluminium 22 in Kontakt mit dem Cadmiumsulfid sind von größerer Stabilität als Zellen nach dem Stand der Technik und haben den gleichen oder einen höheren Wirkungsgrad bei der Umwandlung der Sonnenenergie.

509836/0628

Die Erfindung richtet sich auch auf ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der hocheffizienten Zelle, das im folgenden beschrieben wird. Allgemein ist bekannt, daß eine Photozelle hergestellt wird, indem man eine Sperrschicht aus zwei dünnen Schichten oder Filmen, z.B. Cadmiumsulfid und Kupfersulfid, bildet und entsprechende einzelne Elektroden in ohmschem Kontakt mit jeder der Schichten anbringt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine der Elektroden mit einer Aluminiumoberfläche versieht, die in ohmschem Kontakt mit der Cadmiumsulfidschicht steht. Wie in der Diskussion der Photozelle verdeutlicht wurde, besteht die Aluminiumoberfläche vorzugsweise aus im wesentlichen reinem Aluminium, das in ohmschem Kontakt mit dem Cadmiumsulfid steht.

Mehr ins einzelne gehend, enthält das bekannte Verfahren zur Herstellung einer Photozelle im allgemeinen eine Reihe von Schritten, darunter:

Bereitstellen eines Substrates,  
Ausbilden einer ersten Schicht aus einem Cadmiumchalkogenid auf dem Substrat,  
Ausbilden einer zweiten Schicht aus einem Kupferchalkogenid auf der ersten Schicht, um eine Photosperrschicht zu bilden, und  
Anbringen einer Elektrode an der zweiten Schicht.

Das Erfindungswesentliche des neuen Verfahrens besteht nun darin, daß ein Substrat mit einer Aluminiumoberfläche bereitgestellt wird und die erste Schicht auf dieser Aluminiumoberfläche ausgebildet wird. Selbstverständlich sollte jede der Schichten in engem Kontakt an der anderen, an dem zugehörigen Substrat und an der Elektrode haften, um eine funktionstüchtige Zelle zu erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mehr ins einzelne gehend an Hand von Fig. 3 beschrieben. Da das flexible Substrat aus jedem der zuvor erwähnten Materialien bestehen kann, soll hier zu Illustrationszwecken angenommen werden, daß das Substrat eine flexible, aluminiumbeschichtete Metallfolie (19, 20 in Fig. 2) ist, die oberflächlich mit Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 21 bedeckt ist. Die ganze Folie kann z.B. 10 bis 100 Mikrometer dick und 15 bis 120 cm breit sein. Eine Rolle der flexiblen Folie ist so angeordnet, daß diese kontinuierlich nachgeführt werden kann, um entsprechend dieser Erfindung behandelt zu werden. Die Folie wird so nachgeführt, daß in Fig. 3 die Aluminiumfläche 20, mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Schicht 21, unten ist. Diese Folie bewegt sich an einer ersten Station I vorbei, an der die Unterseite der Folie 19, 20 aufgerauht wird. Zweck dieses Aufrauhs ist, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Schicht dünner zu machen und mikroskopisch kleine Kerben zu erzeugen, die die Haftung des Cadmiumsulfids an der Folie und möglicherweise eine saubere Kristallkernbildung erleichtern. Zum Aufrauen

509836/0628

der Aluminiumoberfläche können verschiedene Methoden benutzt werden. Diese Methoden schließen bekannte Feinaufrauhungsmethoden ein, wie z.B. Sandblasen mit feinkörnigem Sand bei geeigneten Luftgeschwindigkeiten. Vorzugsweise erfolgt das Aufrauhen in einer Richtung quer zur Bewegung der Folie, im allgemeinen unter einem Winkel von  $90^{\circ}$  zur Richtung der Bewegung, obwohl Winkel bis hinunter zu  $60^{\circ}$  annehmbar sind. Alternativ kann auch ein Riemen aus schleifendem Material benutzt werden, obwohl man oft findet, daß dies schwieriger zu handhaben ist, insbesondere mit dünnen Folien aus Aluminium. Der Apparat zum Aufrauhen ist durch die Düse 26 dargestellt.

Obwohl nicht dargestellt, kann die Oberfläche des Aluminiums nach Wunsch auch geätzt werden, um einen Teil der Oxidschicht zu entfernen, insbesondere für den Fall, daß das Aluminium vorsätzlich eloxiert wurde. Ätzen kann den größten Teil der Oxidschicht von der Oberfläche der Unterseite entfernen. Eine weitere Verminderung der Dicke der Oxidschicht wird erreicht mit Hilfe einer Gasentladung, vorzugsweise unter Benutzung einer Edelgasatmosphäre, z.B. Argon in Fig. 4, in einer der Gassperren, wenn die Metallfolie 19, 20 durch eine Reihe solcher Gassperren 27 in die Hochvakuumkammer 28 geführt wird.

Der nächste Schritt, der stattfindet, ist als Station II abgebildet. Diese befindet sich in einer typischen Hochvakuum-Bedämpfungskammer 28. Während der ersten Stufe der Bearbeitung in Station II wird die dargebotene Oberfläche der Folie 19, 20 mit einer dünnen Aluminiumschicht von

typischerweise 100 bis 1000 Ångström Stärke bedampft. Ein geeigneter Aluminium-Bedampfungs-Apparat ist als Nr. 29 dargestellt. Typischerweise findet das Bedampfen bei einem Druck von  $10^{-6}$  torr statt. Diese zusätzliche Aluminiumschicht 22, die über der Aluminiumfolie 20 abgelagert ist, sorgt für einen ausgezeichneten ohmschen Kontakt zum Substrat 19, 20, da sie das Durchtunneln der Elektronen durch eine etwa verbliebene Oxidschicht ermöglicht.

Während die Folie kontinuierlich weiter wandert, wird, unmittelbar nach dem Aufdampfen des Aluminiums und ohne sie der Atmosphäre auszusetzen, eine Cadmiumsulfidschicht auf ihr in kontinuierlichem Bedampfungsprozess abgelagert. Dabei passiert die Folie 19, 20 eine Trennwand 30 zwischen der Aluminiumquelle 29 und der Cadmiumsulfidquelle 31. Vorzugsweise wird das Cadmiumsulfid für diese Beschichtung aus einer oder mehreren konventionell mit Leitblechen versehenen Verdampfungsquellen aufgedampft, wie dies unter Nr. 31 dargestellt ist. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird bei diesem Schritt so gewählt, daß man über die Breite der Folie 19, 20 eine gleichmäßige Ablagerungsgeschwindigkeit zwischen 20 und 10 000 Ångström pro Sekunde, vorzugsweise ungefähr 100 - 5 000 Ångström pro Sekunde, erzielt. Die Folie 19, 20 wird von einer Objektheizung 33 auf eine homogene Temperatur zwischen ungefähr  $100^{\circ}\text{C}$  und  $220^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise etwa  $190^{\circ}\text{C}$ , aufgeheizt, und zwar in dem gesamten Bereich, auf den das Cadmiumsulfid aufgedampft wird. Während die Folie 19, 20 nach rechts wandert (in der Zeichnung) wird die Cadmiumsulfidschicht 14 allmählich aufgebaut.

509836/0628

Um das Vakuum von aktiven Gasen, insbesondere von Sauerstoff, freizuhalten, kann zusätzlich zu den Vakuumpumpen des Systems ein Titan-Getter benutzt werden. Zusätzlich kann das System durch die Gassperren mit neutralen Gasen durchspült werden.

Nach Verlassen der Station II durch einen weiteren Satz Gassperren folgt die Station III, in der die Cadmiumsulfidschicht mikroskopisch aufgeraut und geätzt wird. Das Aufrauen kann unter Benutzung wohlbekannter Arbeitsweisen durch Ionenbeschuss bewerkstelligt werden oder unter Benutzung von Feinschleifmethoden von der zuvor beschriebenen Art. Dies wird als Düse 35 dargestellt. Typischerweise werden beim Aufrauen der Oberfläche etwa 10 % der obersten Schicht der Kristalle entfernt, wie man aus der vergrößerten Darstellung eines Cadmiumsulfid-Kristallits 50 in Fig. 5 ansehen kann. In dieser Figur stellt die gestrichelte Linie 51 die ursprüngliche oberste Oberfläche der Kristallite dar, die mit Hilfe der Feinschleifmethoden auf die Linien 52 heruntergebracht wird. Das ergibt eine starke Störung der Kristallflächen und hat viele mikroskopische Brüche oder Dislokationen 53 zur Folge. Obwohl der bevorzugte Anteil des durch dieses mikroskopische Aufrauen entfernten Materials bei 10 % liegt, können bei diesem Vorgang tatsächlich zwischen ungefähr 1 % und 80 % der Kristallite entfernt werden.

Nach dem Aufrauen wird die Cadmiumsulfidoberfläche von einer Säure geätzt, dargestellt durch die Düse 36, die die Säure auf die unterseitige Oberfläche der Folie 19, 20 sprüht. Ge-

509836/0628



ätzt wird in bekannter Weise mit einer geeigneten Säurelösung, und zwar typischerweise solange, bis nur der Teil der aufgerauhten Cadmiumsulfidoberfläche entfernt ist, der die Dislokationen 53 enthält. So ergibt sich eine neue Kristalloberfläche 54 (Fig.5), die im wesentlichen frei ist von Dislokationen, aber eine mikroskopisch rauhe Oberfläche hat (Fig. 5). Diese neue Oberfläche hat sehr viele verschiedene unregelmässige Kristalloberflächen, die wesentlich dazu verhelfen, den Wirkungsgrad der Sonnenzelle zu erhöhen, möglicherweise indem sie die Verbindung verbessern und den Reflexionsgrad der äusseren Oberfläche der Zelle vermindern. Allerdings enthalten die neuen Oberflächen 54 nicht die tiefen offenen Kristallgrenzen der bisherigen Technik, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind. Es ist nur wünschenswert, daß die gestörten Bereiche nahe der abgeschliffenen Oberfläche abgeätzt werden, um eine mikroskopische Rauheit zu erreichen. Die Tiefe des gestörten Bereiches hängt von der zum mikroskopischen Aufrauen benutzten Methode ab und kann zwischen 0,01 und 5 Mikrometer liegen. Für Sandblasen unter flachem Winkel zur Ebene der Oberfläche liegt die Tiefe bei 1 Mikrometer und diese Schicht löst sich leichter im Säurebad auf als der ungestörte tieferliegende Teil der Cadmiumsulfidschicht 13.

Ein weiterer Punkt von großer Wichtigkeit bei diesem, in Fig. 4 abgebildeten, Ätzvorgang in Station III ist, daß der Streifen 19, 20 über eine Rolle 37a läuft, die auf einer Temperatur von ungefähr 60 bis 100°C, vorzugsweise etwa 95°C

509836/0628

gehalten wird, um eine möglichst geringe thermische Spannung im Cadmiumsulfid während des Ätzvorgangs sicherzustellen. Der Film wird um eine Rolle gebogen und die Rolle wird so gewählt, daß sie einen Radius hat, der der natürlichen Biegetendenz des jetzt mehrlagigen Streifens entspricht, die hauptsächlich auf die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Cadmiumsulfidschicht und des aluminiumbeschichteten Streifens zurückzuführen ist. Dieses Biegen oder Einrollen rührt daher, daß die Temperaturen bei der Ablagerung des Cadmiumsulfids und beim Ätzen verschieden sind, und daß die Ausdehnungskoeffizienten des Metallstreifens und des Cadmiumsulfids nicht genau gleich sind. Um ein leichtes Aufwärtsbiegen zu erreichen, soll das Substrat 19 vorzugsweise einen etwas höheren Ausdehnungskoeffizienten haben, wie es bei Aluminium der Fall ist, als das Cadmiumsulfid. Nach dem Verlassen der Station II läßt man die Folie 19, 20 sich abkühlen, bis sie etwa  $90^{\circ}\text{C}$  bei der Rolle 37a erreicht. Diese natürliche Biegespannung unterstützt durch das anfängliche Aufrauen des Aluminiumstreifens oder aluminiumbeschichteten Metallstreifens in Querrichtung bei Station I, läßt man jetzt den entsprechenden Krümmungsradius herbeiführen. Wenn dieser Krümmungsradius erreicht ist, findet der Ätzvorgang statt. Das Ergebnis ist eine minimale thermische Spannung, insbesondere in der Nähe der Kristallgrenzen. Zu starke Spannung würde zu starkes Ätzen, insbesondere an den Korngrenzen, zur Folge haben und könnte elektrische Kurzschlüsse verursachen. In solchen Fällen, in denen ein thermischer Ausdehnungskoeffizient des Substrats erreicht wird, der nahe genug demjenigen des Cadmiumsulfids liegt, kann die Rolle 37a, wie in Fig. 3, weg-

509836/0628

gelassen werden. Dem Besprühen mit Säure 36 folgt eine Wäsche mit Wasser, die in Fig. 4 durch die Düse 36a dargestellt ist. Die Zeitdauer, während der die Säure auf die Cadmiumsulfidoberfläche wirken kann, ist also bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der der Streifen 19, 20 sich über die Rollen 37 bewegt und durch den Abstand zwischen den Düsen 36 und 36a. Jede der Säuren, die Cadmiumsulfid auflösen, wie Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder ähnliche, kann zum Ätzen benutzt werden. Vorzugsweise wird die Säuredüse in der Richtung der Bewegung gerichtet, d.h. unter einem Winkel von weniger als  $90^{\circ}$  zur Oberfläche der Folie 19, 20. Dadurch wird es ermöglicht, daß das Besprühen mit Säure an einer ziemlich geraden Linie senkrecht zur Bewegungsrichtung der Folie 19, 20 beginnt und es ergibt sich eine wohldefinierte Ätzlinie. Falls Halogenwasserstoffsäuren benutzt werden, werden sie gewöhnlich um einen Faktor 1 bis 4 gegenüber ihrer konzentrierten Form verdünnt und man benutzt Expositionzeiten von 0,5 bis 5 Sekunden, wobei eine Sekunde ein typischer Wert ist, um den gewünschten Ätzungsgrad zu erreichen.

Wenn Schwefelsäure benutzt wird, wird sie vorzugsweise in konzentrierter Form von mehr als 70 % angewendet. Sie wirkt langsamer als Halogenwasserstoffsäuren. Um Beschädigungen durch die bei der Anwendung von Wasser entwickelte Hitze zu vermeiden, ist es wünschenswert, eine weitere Sprühdüse hinzuzufügen, die vor dem Besprühen mit Wasser verdünnte Schwefelsäure aufsprüht. Diese zusätzliche Düse ist einfachheitshalber nicht dargestellt.

509836/0628

Als nächstes läuft der solchermaßen mit Cadmiumsulfid 13 beschichtete Streifen 19, 20 in Fig. 3 wie in Fig. 4 über eine Rolle 38 und von dort zur Station IV, wo durch eine Ionenaustauschreaktion die Kupfersulfidschicht abgelagert wird. In dieser vierten Station wird der Streifen mit einer Kupferhalogenid-Lösung in Kontakt gebracht und zwar vorzugsweise in dem man den Streifen mit der Cadmiumsulfidschicht nach unten, wie oben beschrieben, in eine wässrige Lösung eines Kupferhalogenids eintaucht, vorzugsweise wie allgemein bekannt, in eine vollständig gesättigte Lösung von Kupferchlorid. Die Kupferchloridlösung 39, die nach den Figuren im Behälter 40 enthalten ist, wirkt in bekannter Weise auf die Cadmiumsulfidschicht und erzeugt durch Ionenaustauschreaktion die Kupfersulfidschicht.

Typischerweise wird die Temperatur der Lösung 39 zwischen 85 und 100°C gehalten, vorzugsweise bei ungefähr 98°C. Die Eintauchzeit wird durch die Geschwindigkeit der Folie kontrolliert. Da diese Geschwindigkeit fest ist, wird die Temperatur der Lösung variiert, um die Dicke der erzeugten Kupfersulfidschicht zu kontrollieren. Höhere Lösungstemperaturen benutzt man, um schnellere chemische Reaktionen und dickere Schichten zu erzeugen. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird eine Eintauchzeit von zehn Sekunden benutzt. Es sollte auch bemerkt werden, daß die wässrige Kupferchloridlösung 39 sauerstofffrei sein sollte. Zu diesem Zweck kann Argon oder sauerstofffreier Stickstoff durch die Lösung geblasen werden. Es sollte ebenfalls darauf hingewiesen werden,

509836/0628

daß höhere Temperaturen und geringfügig längere Eintauchzeiten benutzt werden können, als in der US-PS 3 416 956 angegeben sind, wobei man geringere Mengen Ammoniumchlorid, weniger als 10 g/Liter, typisch 5 g/Liter, als komplexbildendes und löslichkeitserhöhendes Agens verwendet. Spezifischer gesagt, sollen Eintauchzeit und die Temperatur der Lösung oberhalb einer Linie in einem halblogarithmischen Diagramm, Logarithmus der Zeit gegen Temperatur, gehalten werden, die die Punkte 70 Minuten und 10°C einerseits und 6 Sekunden und 97°C andererseits verbindet.

Die Folie mit den Cadmiumsulfid- und Kupfersulfidschichten wird dann aus der Lösung entfernt und mit aufgesprühtem Wasser 4l gewaschen und gespült. Nach diesem Schritt wird eine abschließende Wärmebehandlung in Luft, (nicht gezeigt) bei einer Temperatur zwischen 180°C und 250°C, vorzugsweise ungefähr 220°C für eine Dauer von 2 bis 35 Minuten, vorzugsweise 10 Minuten, durchgeführt.

Nach dem Verlassen der Station IV kann die so gebildete Zelle in einer üblichen Art und Weise weiterbehandelt werden. Zu diesen üblichen Schritten gehört das Befestigen des Elektrodengitters 23. Entsprechend dieser Erfindung wird vorzugsweise ein Bindemittel mit Metalleinlage verwendet, obwohl das nicht notwendig ist. Schließlich wird unter Benutzung bekannter Methoden ein schützender Überzug 25 aufgebracht.

509836/0628

Um zu verhindern, daß die Kupferchlorid-Lösung die Rückseite der Folie 19, 20 angreift, wird diese Folie vorzugsweise mit einem schützenden Überzug 25a bedeckt, bevor sie in das Kupferchloridbad gelangt. Ein solcher schützender Überzug ist notwendig, wenn als Substrat eine nicht-eloxierte Aluminiumfolie oder eine Legierung, die ein Übergangsmetall, z.B. Eisen oder Nickel, enthält, benutzt wird. Ein solcher schützender Überzug kann aufgebracht werden, indem man die Metallfolie rückseitig unter Hitzeanwendung mit einem Makropolymeren in Folienform laminiert, was der Einfachheit halber nicht abgebildet ist, oder indem man auf irgendeine andere Art und Weise eine Laminierung vornimmt, die die Rückseite und die Kanten der Folie 19, 20 vor dem Kupferchloridbad schützt.

Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren in einer kontinuierlichen Ausführungsform beschrieben wurde, ist dies so zu verstehen, daß jeder Schritt des Verfahrens auch einzeln und manuell durchgeführt werden kann oder in Gruppen von manuellen Schritten, je nachdem, wie es der im Einzelfall vorhandenen Ausrüstung entspricht. Anstatt das Verfahren mit einer Rolle des flexiblen Substrats zu beginnen, kann man Blätter eines relativ starren Substrats die einzelnen Schritte dieses Verfahrens durchlaufen lassen. In einem solchen Verfahren kann das letzte Eintauchen von Hand besorgt werden.

509836/0628

Die Aluminiumbeschichtung, die dem Aufdampfen des Cadmiumsulfids vorausgeht, kann man mit Hilfe einer gleichzeitig erhitzten Quelle durchführen, wenn man einen beweglichen Verschlussdeckel benutzt, der die Aluminium-Quelle verschließt, während die Cadmiumsulfidquelle geöffnet wird und arbeitet.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, betrifft die Erfindung eine relativ einfache, aber hocheffiziente Dünnschichtphotozelle. Diese Zelle besitzt eine Schicht aus reinem Aluminium, die die Elektrode auf einer Seite der Cadmiumsulfidschicht bildet. Die Sperrschicht bildet Kupfersulfid. Weiterhin ist das Substrat für die Aluminiumschicht eine Metallfolie, die im wesentlichen den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wie das Cadmiumsulfid. Schließlich werden Schleifmethoden benutzt, um die Substratoberfläche aufzurauen. Vor dem Ablagern des Kupfersulfids wird eine Säureätzung angewandt. Dadurch werden Dünnschichtphotozellen mit Wirkungsgraden von über 7 % erhalten.

509836/0628

### Patentansprüche

1. Photozelle mit einem Substrat,  
einer ersten Schicht aus einem Cadmiumchalkogenid, insbesondere aus Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid, die in engem Kontakt an dem Substrat haftet,  
einer zweiten Schicht aus Kupfersulfid oder Kupferselenid, die mit der ersten Schicht eine Sperrschicht bildet,  
und  
einer Elektrodenanordnung zur Herstellung eines ohmschen Kontakts mit der zweiten Schicht,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (19) eine Aluminiumoberfläche (22) hat, die mit der ersten Schicht (13) in ohmschem Kontakt steht.
2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (19) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der im wesentlichen dem der ersten Schicht (13) ähnlich ist.
3. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat (19) eine dünne Aluminiumfolie oder aluminiumbeschichtete Folie ist.
4. Verfahren zur Herstellung einer Photozelle unter Bereitstellen eines Substrats,



Ausbilden einer ersten Schicht aus Cadmiumsulfid oder Cadmiumselenid auf dem Substrat,

Ausbilden einer zweiten Schicht aus Kupfersulfid oder Kupferselenid auf der ersten Schicht, um eine photoelektrische Sperrschicht zu bilden, und

Anbringen einer Elektrode an der zweiten Schicht,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß ein Substrat mit einer Aluminiumoberfläche bereitgestellt und die erste Schicht auf dieser Aluminiumoberfläche ausgebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Substrat flexibel ist und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der im wesentlichen der gleiche ist, wie der der ersten Schicht.
6. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Substrat eine flexible Aluminiumfolie ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß nach Ablagerung der ersten Schicht auf dem Substrat die Oberfläche dieser ersten Schicht aufgeraut wird, indem 1 bis 80 % der ersten Schicht entfernt werden und dann diese aufgeraute Oberfläche mit Säure geätzt wird.

509836/0628

8. Verfahren nach Anspruch 6, d a d u r c h g e-  
k e n n z e i c h n e t, daß nach Ablagerung der  
ersten Schicht auf dem Substrat die Oberfläche dieser  
ersten Schicht aufgerauht wird, indem etwa 1 bis 80 %  
der ersten Schicht entfernt werden, dann die aufge-  
rauhte Oberfläche mit Säure geätzt wird, wobei dieses  
Ätzen unter Bedingungen minimaler thermischer Spannung  
in der ersten Schicht stattfindet.

509836/0628

Bezugszeichenliste

10	Substrat
11	Silberelektrode
12	Zinküberzug
13	Cadmiumsulfidschicht
14	Kupfersulfidschicht
15	vergoldetes Kupfergitter
16	Schutzüberzug
16a	rückseitiger Schutzüberzug
17	CdS-Kristallitte
18	Grenzbereich
19	Substrat
20	Aluminiumschicht
21	Aluminiumoxidschicht
22	Aluminiumschicht
23	Gitterelektrode
24	leitender Klebstoff
25	Schutzüberzug
25a	rückseitiger Schutzüberzug
26	Apparat zum Aufrauen der Aluminiumoberfläche
27	Gassperren
28	Hochvakuumkammer
29	Aluminium-Bedampfungs-Apparat
30	Trennwand
31	Cadmiumsulfid-Bedampfungs-Apparat

509836/0628

- 509836 / 0628



-28-

FIG. 4

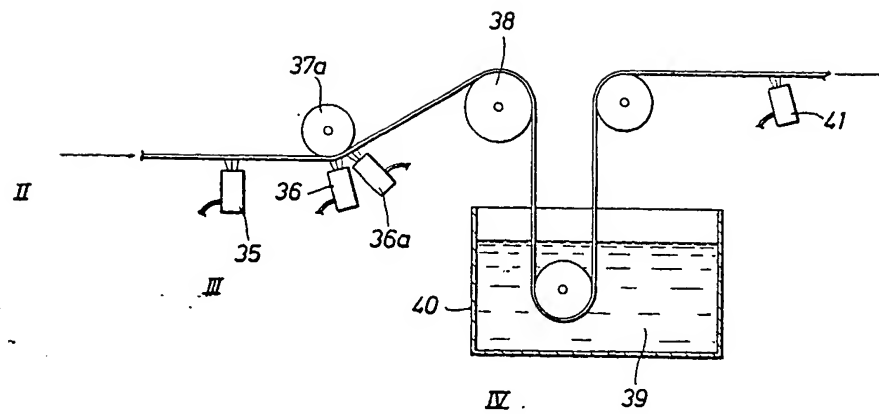
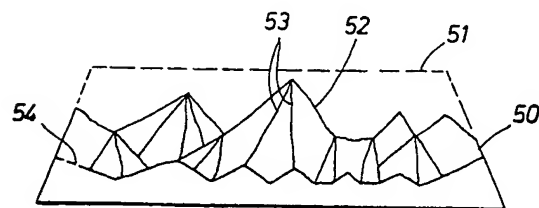


FIG. 5



509836/0628